

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-068008

(43)Date of publication of application : 10.03.1998

(51)Int.Cl.

B22F 9/24

B01D 61/14

B01J 13/00

(21)Application number : 08-225167

(71)Applicant : I BETSUKUSU:KK
GEOCHTO:KK

(22)Date of filing : 27.08.1996

(72)Inventor : SUDO KAZUO

(54) PRODUCTION OF HIGHLY ACTIVE METALLIC FINE PARTICLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a highly active metallic fine particle without using any special chemical and device by controlling a metal ion soln. to a specified temp., reducing a metal ion and keeping a colloidal state.

SOLUTION: A reducing agent is added to a metal ion soln. to reduce a metal ion while controlling temp. and pH, hence a metallic fine particle is deposited in the soln., and a highly active metallic fine particle is produced. The soln. is heated from 20 to 80° C in the reaction, the pH is kept at 4.0-11, the metal ion is reduced independent of a surfactant, and the colloidal state is kept. Consequently, an obtained metal colloid is used as a metal cluster, and a catalytic activity much higher than that of a bulk catalyst is obtained.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-68008

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月10日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|---------------|--------|
| B 2 2 F 9/24 | | | B 2 2 F 9/24 | Z |
| B 0 1 D 61/14 | 5 0 0 | | B 0 1 D 61/14 | 5 0 0 |
| B 0 1 J 13/00 | | | B 0 1 J 13/00 | Z |

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-225167

(22) 出願日 平成8年(1996) 8月27日

(71) 出願人 396020408

株式会社アイ・ベックス

大阪市中央区西心斎橋1丁目8番18号

(71) 出願人 393022573

株式会社ジオクト

東京都千代田区麹町4丁目2番地

(72) 発明者 須藤 一男

山形県鶴岡市大宝寺町21-27 株式会社ア

イ・ベックス内

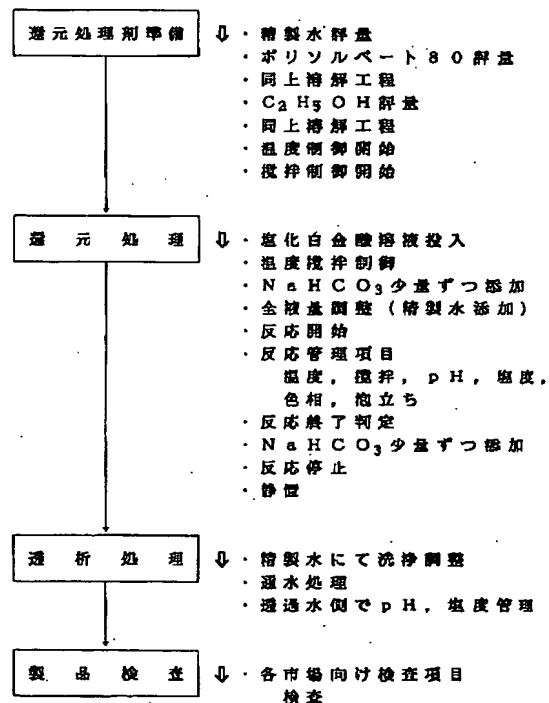
(74) 代理人 弁理士 菅野 中

(54) 【発明の名称】 高活性金属微粒子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 特殊な薬品や特別の装置を用いずに優れた触媒活性を有する高活性金属微粒子を得る。

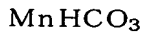
【解決手段】 ポリソルベート80を添加した塩化白金酸溶液に NaHCO_3 を少量ずつ添加し、温度を 46°C から徐々に上昇させつつ液を攪拌する。液の色相は当初黄色であるが、次第に色を濃く変色する。色相が茶褐色となった後は加温を停止し、引き続き攪拌し、黒色になった後静置し、液温が室温に下がるのを待って透析処理を行い、長期間無沈殿で、高活性の白金コロイド溶液を得る。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属イオン溶液に還元剤を添加し、温度並びに pH を制御しつつ還元処理して液中に金属微粒子を析出させる高活性金属微粒子の製造方法であって、液の温度は、反応期間中 20～80℃の範囲で低温より高温に制御し、pH を 4～11 の範囲に保ち、還元処理は、界面活性剤に依存することなく金属イオンを還元してコロイド状態を保たせる処理であることを特徴とする高活性金属微粒子の製造方法。

【請求項2】 還元処理と、透析処理とを有する高活性金属微粒子の製造方法であって、



(但し M: Na, K, NH₃等のカチオン



(但し R: C_nH_m (n, m=1, 2, ...))

R は炭化水素基であり、鎖状でも環状でもよく、飽和、不飽和を問わない) で示される 2 成分を添加し、液を攪拌しつつ金属イオンの還元反応を進行させる処理であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の高活性金属微粒子の製造方法。

【請求項4】 保護コロイド剤は、次式
CH₃(CH₂)₇CH·CH(CH₂)₇COOH
を有効成分とする界面活性剤であることを特徴とする請求項 1, 2 又は 3 に記載の高活性金属微粒子の製造方法。

【請求項5】 金属イオン溶液は、塩化金属溶液であることを特徴とする請求項 1, 2, 3 又は 4 に記載の高活性金属微粒子の製造方法。

【請求項6】 透析処理に用いる透析膜は、5,000～50,000 分画分子量/孔径の限外濾過膜であることを特徴とする請求項 2 に記載の高活性金属微粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、金属コロイド、金属クラスターを含む高活性金属微粒子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 金属コロイドは、コロイドの性状から分類すると分散コロイドであり、その性質から分類すると疎水コロイドである。

【0003】 また金属クラスターは、金属原子の有限個の集団であると定義される。クラスターの大きな特徴の一つとして活性な表面反応性がある。

【0004】 貴金属コロイドは、貴金属ヒドロゾルあるいは貴金属ゾルと呼ばれ、これの比表面積が極めて大きく、種々の無機及び高分子材料に効率よく吸着されることから、貴金属コロイドは、水素添加反応の触媒、無電解メッキの触媒、自動車排ガスの触媒、その他各種化学反応の触媒などの用途が期待できる新素材であると紹介

還元処理は、保護コロイド剤の存在の下で金属イオン溶液に還元剤を添加し、温度を制御しつつ液中に金属微粒子を析出させる処理であり、

保護コロイド剤は、析出した金属微粒子の過剰な成長を抑えるものであり、金属微粒子はコロイド状態を保ち、透析処理は、還元処理によって液中に生じた電解質及び低分子物質を液中より除去する処理であることを特徴とする高活性金属微粒子の製造方法。

【請求項3】 還元処理は、金属イオン溶液中に次式

(1), (2)

..... (1)

n: 1 又は 2)

..... (2)

している例も見られるが、この特長は、金属クラスターの活性な表面反応性を説明したものであると考えられる。本発明において、高活性金属微粒子とは、金属コロイド、金属クラスターを包含する意味である。

【0005】 金属コロイドの製造方法の代表的な方法としていわゆる物理的方法としての燃焼法と、化学的方法としての金属塩還元反応法が知られている。燃焼法は、金属イオン溶液を水素ガス中またはリンなどへ投じて還元反応を生じさせ、その後、燃焼により加熱して還元反応を促進させる方法である。特開昭 61-271026 号公報には、燃焼法による白金又はパラジウムコロイドの製造方法として、白金又はパラジウムの王水溶液と低級アルコールの混合溶液及び水素ガスを別の供給系より送出し、燃焼させた水素ガス炎の直前において前記混合溶液を合流させて、白金は 830～870℃、パラジウムは 630～670℃で燃焼させ、燃焼火炎を、コロイド生成槽中において槽底近くに達する渦流を生じさせた液体分散媒中に吹込むことを特徴とする白金又はパラジウムコロイドの製法、が記載されている。この方法は、図 2 に示すように、水素供給管 1 を通してバーナ 3 に水素ガスを送り込んで点火し、火勢を調整のうえ、原料燃焼液供給管 2 を通して白金又はパラジウムの王水溶液と低級アルコールの混合溶液 (原料燃焼液) をバーナ 3 に送り、水素ガス炎の直前の合流部 4 で水素ガスと合流させて燃焼させ、噴出口 5 に発生させた火炎 6 をコロイド生成槽 7 内の液体分散媒の渦流 9 中に吹き込み、火炎 6 と、液体分散媒 8 との接触面を拡大してコロイドの吸収拡散を良好にして微細で均一な白金又はパラジウムのコロイドを生成するとともに従来法の如き飛散による収率低下を防止するというものである。

【0006】 一方、金属塩還元反応は、貴金属の塩の水溶液を界面活性剤の存在下で還元処理して、貴金属コロイドを形成させる方法である。特開昭 59-120249 号公報には、高い触媒活性を示す新規な金属ヒドロゾル触媒の製造方法及び担持型貴金属触媒の製造方法として、ロジウム、パラジウム、白金、ルテニウム、金、銀

の中から選ばれた貴金属の塩の水溶液を、陽イオン性、陰イオン性又は非イオン性の界面活性剤の存在下に還元処理して貴金属ヒドロゾルを形成させることを特徴とする貴金属触媒の製造方法及び、上記方法によって得られた貴金属ヒドロゾルを難溶性又は不溶性の担体物質に接触させて、これに含まれる貴金属コロイド粒子を担体表面上に担持させることを特徴とする貴金属触媒の製造方法、が記載されている。

【0007】この方法によれば、極めて微細な貴金属コロイド粒子を含む貴金属ヒドロゾル触媒及び貴金属コロイド粒子を担持した固体触媒が容易に再現性よく得られ、これら貴金属触媒はいずれも高い触媒活性を示し、液相又は気相の広い範囲の触媒反応に使用できるという効果が強調されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、燃焼法によるときには、バーナ内に金属微粒子が析出し、析出した金属微粒子によってバーナの噴出口が塞がれて長時間バーナを使用できないという欠点があった。この問題を解消するため、発明者は、先にバーナから噴出した水素ガスの火炎中に原料溶液を霧状に噴射し、霧状粒子を水素炎で還元して金属コロイドを生成する方法を提案した（特開平7-173511号参照）。

【0009】この方法によれば、バーナの火炎中に原料溶液を噴射するものであるため、バーナの噴出口に金属微粒子が析出して目詰りが生ずることはないが、生成する金属コロイドの量は必ずしも満足できるものではなく、金属コロイド生成の安定性を欠き、結局、燃焼法を用いて金属コロイドを工業生産することは困難であると判断した。

【0010】ところで、燃焼法においては、生成した金属コロイドを液体分散媒中に受入れ、液体分散媒を緩やかに攪拌しつつ金属コロイドの密度を平均化し、コロイド粒子の必要以上の肥大化を防止する処理が行われていた。液体分散媒中には、必要により界面張力を補うため、界面活性剤が若干混入されるが、実際に発明者の実験によれば、金属コロイドの生成は、水素炎による燃焼に関わりなく、専ら液体分散媒中の条件によって決定されるという結果が得られた。

【0011】つまり、実験的には、貴金属の塩を水溶液中で界面活性剤の存在下で還元処理することによって金属コロイドである貴金属ヒドロゾルあるいは貴金属ゾルを生成させる貴金属還元反応法は、燃焼法に比してはるかに合理的方法であるということができるのである。

【0012】ところが、従来の貴金属塩還元反応法においても、必ずしも水溶液中に高濃度の貴金属ヒドロゾルが得られていない。その理由は必ずしも明らかではないが、おそらくは処理方法に問題があるのではないかと考えられる。

【0013】先の特開昭59-120249号公報によ

れば、貴金属ヒドロゾルの保護物質として界面活性剤を用いることが必要であるとし、この界面活性剤としては、例えば、ステアリルトリメチルアンモニウムクロリド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド、ヘキサデシルピリジニウムクロリドなどの陽イオン性界面活性剤、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどの陰イオン性界面活性剤、ポリエチレングリコールモノ-p-ノニルフェニルエーテルなどの非イオン性界面活性剤をあげることができる。

【0014】また、還元処理の方法としては、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウムなどのアルカリ金属水素化ホウ素塩の他、ヒドラジン、ホルムアルデヒドなどの水溶性還元物質を用いる貴金属塩の還元について公知の方法がとられる。と記載されている。また、原料となる貴金属塩は水溶液中での濃度が0.01~30mol/lの範囲になるように用いられるのであるから生成される貴金属ヒドロゾルも非常に低濃度のものしか得られない。

【0015】また、界面活性剤は、水溶液中の濃度が0.001~5%の範囲になるように用いられるが、これは原料の貴金属塩の量に対して多量な量が添加される場合を含むものである。さらに、還元剤に原料の貴金属に対して等モル以上を用いるのは合理的であるが、水溶液中に一部が残存し、あるいは副生物が生じたときに、その用途が制限される場合がある。

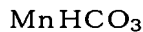
【0016】本発明の目的は、液体分散媒中で金属イオン溶液を処理して高濃度の金属コロイド、本発明にいう高活性金属微粒子を製造し、液中に生じた副生物を容易に除去する方法を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明による高活性金属微粒子の製造方法においては、金属イオン溶液に還元剤を添加し、温度並びにpHを制御しつつ還元処理して液中に金属微粒子を析出させる高活性金属微粒子の製造方法であって、液の温度は、反応期間中20~80℃の範囲で低温より高温に制御し、pHを4.0~11の範囲に保ち、還元処理は、界面活性剤に依存することなく金属イオンを還元してコロイド状態を保たせる処理である。

【0018】また、還元処理と、透析処理とを有する高活性金属微粒子の製造方法であって、還元処理は、保護コロイド剤の存在の下で金属イオン溶液に還元剤を添加し、温度を制御しつつ液中に金属微粒子を析出させる処理であり、保護コロイド剤は、析出した金属微粒子の過剰な成長を抑えるものであり、金属微粒子はコロイド状態を保ち、透析処理は、還元処理によって液中に生じた電解質及び低分子物質を液中より除去する処理である。

【0019】また、還元処理は、金属イオン溶液中に次式(1)、(2)



(但し M: Na, K, NH₃等のカチオン



(但し R: C_nH_m (n, m=1, 2, ...))

Rは炭化水素基であり、鎖状でも環状でもよく、飽和、不飽和を問わない)で示される2成分を添加し、液を攪拌しつつ金属イオンの還元反応を進行させる処理である。

【0020】また、保護コロイド剤は、次式
CH₃(CH₂)₇CH·CH(CH₂)₇COOH
を有効成分とする界面活性剤である。

【0021】また、金属イオン溶液は、塩化金属溶液である。

【0022】また、透析処理に用いる透析膜は、5, 000~50, 000分画分子量/孔径の限外濾過膜である。

【0023】

【発明の実施の形態】本発明は、液体分散媒中に添加された保護コロイドの界面エネルギーを作用させつつ金属イオン溶液の還元処理を行い、金属コロイドの急成長を抑え、しかも攪拌しつつ還元処理を促進して高活性、高濃度の金属微粒子を液中に生成させるものであり、反応によって液中に副生した電解質、低分子物質は、透析処理によってこれを除去する。

【0024】(1) 金属イオン溶液

本発明による高活性金属微粒子の原料の金属イオン溶液には、塩化金属溶液、硝酸金属溶液が適合するが、本発明方法では還元処理に続いて透析処理を行うものであるために、透析膜の保護を考慮して塩化金属溶液が有利である。金属には、貴金属(金、銀、白金、ロジウム、パラジウム、ルチニウム)のほかリチウム、銅、アルミニウム、鉄、ニッケル、コバルトなどの重金属、軽金属を使用できる。

【0025】(2) 還元処理

本発明において、還元処理は、液体分散媒である水中に、還元処理剤、保護コロイド剤が存在する条件の下で金属イオン溶液を添加して金属イオンの還元処理を行うが還元剤、保護コロイド、金属イオン溶液の添加の順序は、いずれが先であっても構わない。要するに保護コロイド剤が存在する還元性雰囲気在水中に形成し、これを金属コロイド生成条件として金属イオンの還元反応を水中で進行させればよい。還元処理は、液温が20℃~80℃の範囲内で行なうのが適当である。反応当初の温度を低く、反応が進行するにしたがって徐々に昇温する。液のpHは反応の進行とともに酸性又は中性からアルカリ領域へ移行し、反応期間中、ほぼ4~11の範囲に保たれる。

【0026】(2-1) 還元処理剤

還元処理に以下の2成分、

(i) MnHCO₃ (但し M: Na, K, NH₃等カチ

..... (1)

n: 1又は2)

..... (2)

オン

n: 1又は2)

(ii) ROH (但し R: C_nH_m, (n, m=1, 2, ...))

Rは炭化水素基であり、鎖状でも環状でもよく、飽和または不飽和を問わない)を用いて還元処理を行ったときに、還元反応終了後、一部は炭酸ガスとして放散され、残部は、塩化物(NaCl, KCl, NH₄Cl等)となって液中に残り、これらは透析処理によって液中から除去される。また炭化水素基も同様に透析処理により除去される。

【0027】還元処理は、炭酸水素基を有する主還元剤と、水酸基及び炭化水素基からなる助剤との2成分を用いて金属イオンを還元する処理である。

【0028】主還元剤と助剤としては、炭酸水素ナトリウム(NaHCO₃)と、エタノール(C₂H₅OH)との組合せが好ましい。

【0029】(2-2) 保護コロイド剤

保護コロイド剤は、金属コロイド生成初期の立上り時に界面エネルギーが作用して金属コロイド生成に保護効果を与える。

【0030】保護コロイド剤は、化学式[CH₃(C₂H₅)₇CH·CH(CH₂)₇COOH]で表わされるポリソルベート80(商品名ツイーン80)が適している。本発明において、ポリソルベート80は、保護コロイドとしてコロイド生成初期の立上り時期にコロイドの急激な生長を抑える目的で添加している。

【0031】(3) 透析処理

透析処理に用いる透析膜は限外濾過膜である。5, 000~50, 000分画分子量孔径の限外濾過膜を用いることにより、還元処理剤の添加によって液中に副生した塩化物及び液中に残存する保護コロイドその他の成分は液中から除去される。透析処理を繰り返すことによって飲用可能なレベルに液中の塩度を低下させることができる。

【0032】

【実施例】以下に本発明の実施例を示す。実施例は、金属イオン溶液に塩化白金酸溶液を用いて、白金コロイド(白金クラスター)を製造する例を説明する。図1に製造工程の手順を示す。

【0033】精製水3, 000ccを容器内に入れ、その中に保護コロイドとしてポリソルベート80を20cc投入し、ホットスターラ上で攪拌して十分に溶解させた。保護コロイド剤を溶解させた後、C₂H₅OH1, 000ccを投入し、次いで容器内に塩化白金酸溶液50ccを投入した。

【0034】液を攪拌しながら、次いでNaHCO₃3

0 gを液中に徐々に投入し、さらに精製水を加えて、全液量を5,000ccに調整した。引き続き攪拌を続け、10分ごとに液温、pH、色相を調べた。その結果

反応液経時状態

| 反応時間 (Hr) | 温度 (℃) | pH | 色相変化 | 備 考 |
|--------------|--------|-----|-------|-----------------|
| スタート | 46.0 | 7.2 | 黄金色 | 液中気泡多い 表面泡増加 |
| 0.5 | 51.5 | 7.5 | 濃黄金色 | |
| 1.0 | 68.0 | 7.9 | 濃黄金色 | |
| 1.5 | 76.0 | 8.0 | 少し濁り | |
| 2.0 | 73.0 | 8.1 | 濁オレンジ | |
| 2.5 | 73.0 | 8.0 | 濁オレンジ | |
| 2.8 | 76.0 | 8.8 | 茶褐色 | |
| 2.9 | 77.0 | 8.9 | 黒色 | |
| 3.0 | 75.0 | 8.9 | 黒色 | 反応停止 |

を表1に示す。

【0035】

【表1】

【0036】色相が黒色を呈したおよそ3時間後に、ホットスターを停止し、容器をマグネットスター上に移して引き続き液の攪拌を続け、さらにNaHCO₃ 30gを容器中に徐々に投入し、30分間1,000rpmでマグネットスターを回転して攪拌した後、マグネットスターをとめ、液を静置した。液温が室温まで下がるのを待って、フィルターに液を通して不純物を除去し、さらに透析処理を行って液中の電解質、低分子物質を除去し、10.2g/lの黒色の白金コロイド溶液を得た。得られた（白金）コロイドは、長期間無沈殿でしかも高活性を保っている。

【0037】一般に、含有量が数ppm程度の濃度の金属コロイド水溶液であれば、保護コロイド剤をあえて使用しなくても数年間無沈殿を保たせることは可能である。一般には、1,000ccの水溶液中に2g以上の金属コロイドを含む濃厚なコロイド水溶液で数年間無沈殿を保たせることは難しいが、本発明によればこれを実現できる。

【0038】本実施例においては、保護コロイド剤にポリソルベート80を0.4%用いて、1000ccの水溶液中に2gのコロイドを生成できるが、保護コロイド剤にポリソルベート80よりも強力な界面活性剤を用い

【0039】本発明において、保護コロイド剤の使用は、必ずしもコロイドの沈殿凝集を抑えるために添加しているわけではない。本発明ではコロイド生成の初期立上り期間中には保護コロイド剤の添加によってコロイドの急激な生長を抑えることが必要であるが、コロイド生成後においては、保護コロイド剤をほとんど含有していなくてもコロイドは無沈殿を保つ。事実、保護コロイド

剤として添加されたポリソルベート80の添加量が0.4%程度、あるいは0.1%程度であっても、コロイドは無沈殿、無凝集の状態を保っていることが確認されている。おそらくは分子構造に特別な変化が生じたものと推測される。

【0040】もともと、本発明方法によって得られたコロイド粒子は、沈殿をしたから活性を失うというのではなく、沈殿粒子であっても活性は継続される。現実には、水分を完全になくし、乾燥させた金属コロイド粉末も十分に活性を示すことが確認された。本発明方法によって得られた金属コロイド、実施例においては白金コロイドの示す活性は、まさしく金属クラスターの有する活性な表面反応性、すなわち触媒作用であると考えられる。実施例で得られた白金コロイド溶液の活性を調べるために過酸化水素水の分解反応試験を行った。この試験は、100ccビーカー内に5ccの過酸化水素水(H₂O₂)を入れ、実施例で得られた白金コロイド溶液の1滴を滴下してその反応を調べたものである。試験によれば、白金コロイド溶液の滴下により急激な泡立ちと共に白煙を発して激しく反応が進行した。反応が終了して静止状態となった後に、再度過酸化水素水5ccを投入すると、同じように激しく泡だった。この操作を10回以上繰返し行ったが、反応の勢いは低下することがなかった。

【0041】本発明において、特筆すべきは、泡立ちが治った後、再び白金コロイド溶液上に過酸化水素水を滴下すると、同様な反応が繰り返されたことである。比較のため、特開平7-173511号の方法によって製造した白金コロイド溶液についても同じ試験を行ってみたが、ビーカー内の過酸化水素水に白金コロイド溶液を滴下した後に、液中にわずかな細かい泡が認められる程度で泡の立上りは全く生ずることはなかった。

【0042】本発明の方法によれば、使用する原料に特殊な薬品を用いておらず、すべて日本薬局方で決められている服用できる原料だけで製造が可能であり、 NaHCO_3 は、塩化白金酸などの塩化金属の「塩素」を「ナトリウム」と結合させ、液中に生じた塩化ナトリウムは透析処理によって除去でき、最終の塩度を、1,000ccの水溶液中金属10gを含有する溶液で0.001%程度に調整できる。もっとも、透析処理を繰返すことによって、限りなく塩度を低下できる。

【0043】

【発明の効果】以上のように本発明方法によれば、特殊な薬品を用いず、また大がかりな装置や特別の装置は不

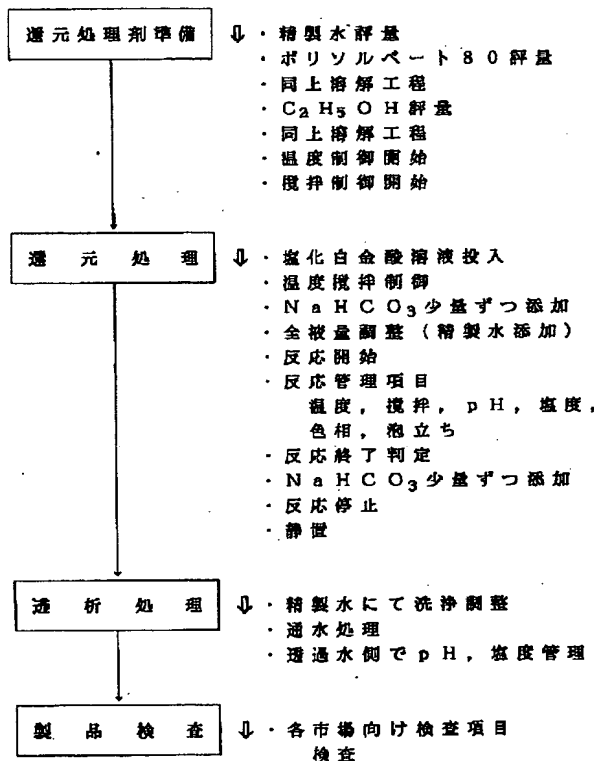
要であり、実質的には、 NaHCO_3 及び $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ を配合して水中にコロイドの生長条件を成形し、温度を制御しつつ混合液を単に攪拌するのみの操作によって数時間の処理で金属コロイドを回収率100%で製造することができ、得られた金属コロイドは、金属クラスターとしてバルク触媒よりはるかに優れた触媒活性を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例の製造工程を示すブロック図である。

10 【図2】白金又はパラジウムコロイドの従来の製法を示す図である。

【図1】



【図2】

